

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001－345118
(P2001－345118A)

(43)公開日 平成13年12月14日(2001.12.14)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テーマコード*(参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000－161810(P2000－161810)

(22)出願日 平成12年5月31日(2000.5.31)

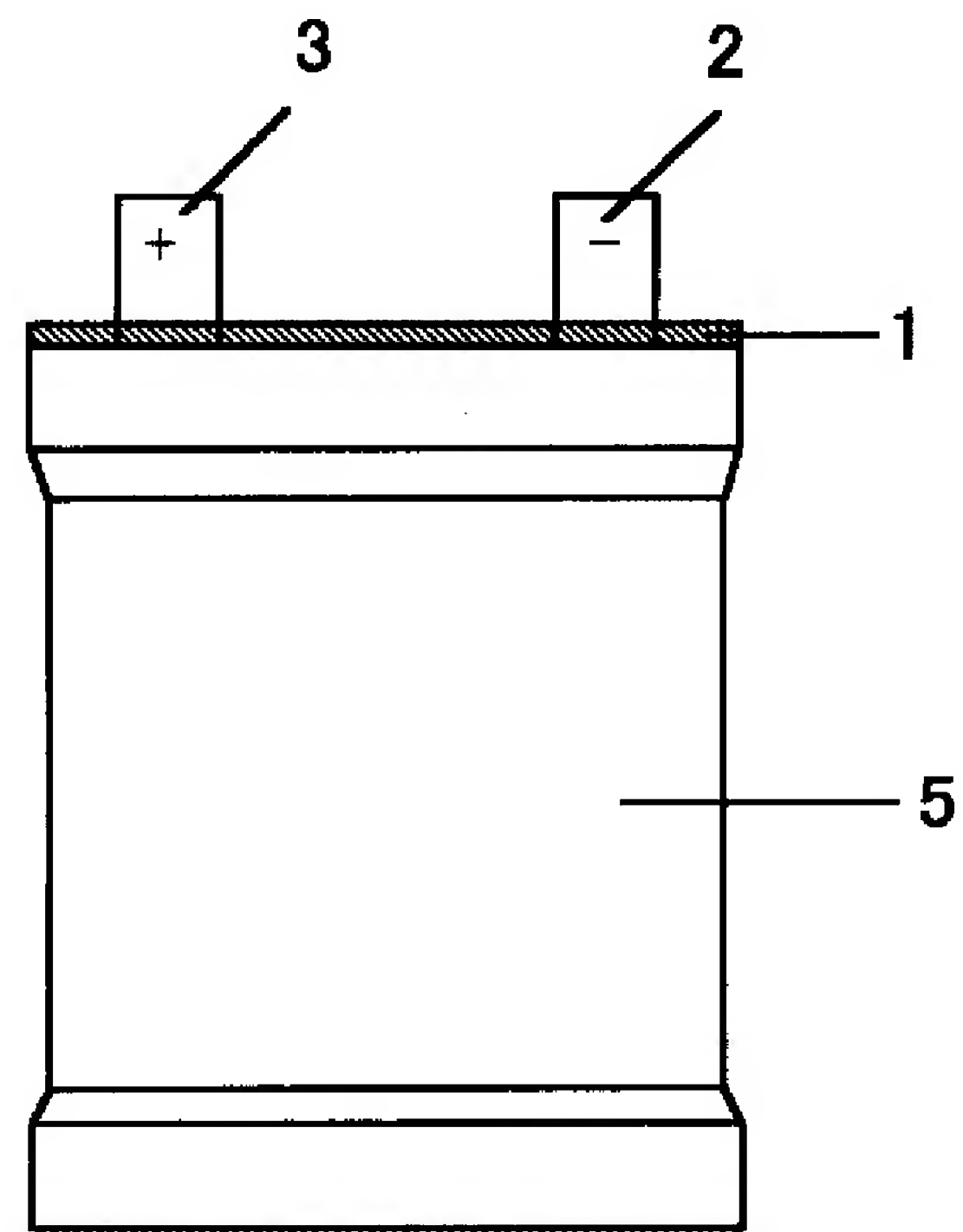
(71)出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
(72)発明者 新井 盛勝
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
(72)発明者 稲益 徳雄
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ07 AJ12 AJ13 AJ15
AK03 AL06 AM03 AM05 AM07
BJ02 BJ14 DJ08 DJ09 EJ03
EJ05 HJ01 HJ10

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 外装体に金属樹脂複合フィルムを用いた電池の高エネルギー密度および低製造コストの利点を損なうことなく、長期にわたって性能低下や膨れの生じない非水電解質電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 非水電解液に用いられるフッ素含有リチウム塩のモル数に対して2倍以上の酸化リチウムおよび／または水酸化リチウムを添加することで、前記課題を解決できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有遷移金属酸化物を用いた正極、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いた負極及び非水電解液を具備した発電要素が、外装体で密封されている非水電解質電池において、前記非水電解液はフッ素含有リチウム塩が溶解されており、かつ、前記発電要素は塩基性物質を含み、前記塩基性物質のモル数は前記フッ素含有アニオンのモル数の2倍以上であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 前記塩基性物質のモル数は前記フッ素含有アニオンのモル数の6倍以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記塩基性物質が酸化リチウムおよび／または水酸化リチウムである請求項1または2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 前記フッ素含有リチウム塩が四フッ化ホウ酸リチウムおよび／または六フッ化リン酸リチウムである請求項1乃至3のいずれかに記載の非水電解質電池。

【請求項5】 前記外装体が金属樹脂複合フィルムである請求項1乃至4のいずれかに記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池に関するものであり、特に外装体が金属樹脂複合フィルムである非水電解質リチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有することから、携帯端末器用電源に多く用いられ、更なる高容量化、薄型化の開発が要求されている。

【0003】この小型二次電池の構成としては、捲回した極群を頑強な円筒型金属缶の外装体に収納した円筒型電池や、平板状の極板を積層して頑強な平角形ケースの外装体に収納した角形電池がある。より安価で軽量の小型二次電池を提供する手段として、発電要素を柔軟で軽量の金属樹脂複合フィルム（アルミラミネートフィルム）の袋に収納し、熱溶着により封口したものが提案されている。

【0004】非水電解質を用いた電池、特にリチウムイオン電池では、良好な高率放電特性や低温放電特性を得るため、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、等のフッ素含有リチウム塩が多用されている。しかしながら、外部からの侵入等により電池内部に微量水分が存在すると、これらのフッ素含有リチウム塩が加水分解を受け、フッ化水素等の遊離酸を生成する。通常、遊離酸は負極によって還元除去されるが、例えば短絡等により電池が過放電状態となり、負極の電位が上昇した場合、負極の還元能力が失われ、電池系内の遊離酸濃度が上昇する。その結果、電池にとって種々の不具合を引き起こす。即ち、第一に、負極炭素材料の表面上に形成されている炭酸リチウムが分解されて

消失し、電池の保存性能が低下すると共に、前記炭酸リチウムの分解により炭酸ガスが発生する。第二に、電解液の分解が促進され、炭酸ガスが発生する。特に金属樹脂複合フィルム等の柔軟性のある外装体を用いている場合、前記炭酸ガスの発生は、電池の膨張を導く。電池が膨張すると、電池が装着されている周辺機器を圧迫し、破損させる虞れがある。第三に、発電要素が金属樹脂複合フィルムからなる外装体によって封止され、端子が前記封止部分を貫通して外部に取り出されている場合、前記金属樹脂複合フィルムの封口材料である変性ポリプロピレンと端子との接着を弱め、端子封口部の開口を導く。第四に、前記金属樹脂複合フィルムに用いられている樹脂層と金属薄層との間に剥離が発生し、外装体の密封性能が低下する。

【0005】電池の膨張により周辺機器が破損するのを防ぐ為の方策としては、特開平10-208720号公報では、電池が膨張した場合に外装体を突き破ることのできる針状突起を電池収納筐体に設ける事が提案されている。しかしながら、この方法では前記突起を設ける空間を必要とするため、電池のエネルギー密度が低下するといった問題があった。また、外装体を突き破るので、開口部からのガスや電解液が漏れる虞れがあり、電子機器の回路が腐食等により損傷を受ける虞れがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、特に外装体に金属樹脂複合フィルムを用いた電池の高エネルギー密度および低製造コストの利点を損なうことなく、長期にわたって性能低下や膨れの生じない非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明は、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた正極、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いた負極及び非水電解液を具備した発電要素が、外装体で密封されている非水電解質電池において、前記非水電解液はフッ素含有リチウム塩が溶解されており、かつ、前記発電要素は塩基性物質を含み、前記塩基性物質のモル数は前記フッ素含有アニオンのモル数の2倍以上であることを特徴とする非水電解質電池である。また、前記塩基性物質のモル数は前記フッ素含有アニオンのモル数の6倍以下であることを特徴としている。また、前記塩基性物質が酸化リチウムおよび／または水酸化リチウムであることを特徴としている。また、前記フッ素含有リチウム塩が四フッ化ホウ酸リチウムおよび／または六フッ化リン酸リチウムであることを特徴としている。また、前記外装体が金属樹脂複合フィルムであることを特徴としている。

【0008】即ち、遊離酸が生成した場合、それを中和しうる塩基性物質を発電要素が含有することで、前記課題を解決するものである。

【0009】前記塩基性物質は、二酸化炭素よりも酸性度の弱いものであれば良く、多くの金属酸化物や金属水酸化物が適用可能である。このうち、リチウムよりも貴な金属の塩を用いると、該金属では負極に析出する虞れがあるため、酸化リチウムや水酸化リチウム等のリチウム化合物を用いることが好ましい。さらに、これらのリチウム化合物を前記塩基性物質として用いると、僅かに解離したリチウムイオンは電解液のイオン種であるリチウムイオンと共通であるため、電池性能に悪影響を与えることがない、という点においても好ましい。

【0010】フッ素含有リチウム塩のうち、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を用いると、特に高率放電性能に優れた非水電解質電池を容易に提供することができるので、本発明の効果をより有効に発揮させることができる。また、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)を用いると、特に低温性能に優れた電池を容易に提供することができる点、並びに、加水分解を受けにくく、遊離酸を発生しにくいいため、本発明の効果をより有効に発揮させることができる。これらのフッ素含有リチウム塩は、2種以上を混合して用いてもよく、フッ素を含有しないリチウム塩と混合して用いてもよい。

【0011】ところで、1モルの四フッ化ホウ酸リチウムが完全に加水分解したとすると、3モルのフッ化水素と1モルのホウ酸を生じる。これらを炭酸リチウムの分解しない酸性度まで中和するには、2モルの酸化リチウムまたは4モルの水酸化リチウムが必要である。また、1モルの六ッ化リン酸リチウムが完全に加水分解したとすると、5モルのフッ化水素と1モルのリン酸を生じる。これらを炭酸リチウムの分解しない酸性度まで中和するには、3モルの酸化リチウムまたは6モルの水酸化リチウムが必要である。これにより算定されるに充当する塩基性物質を含ませることが好ましい。

【0012】一般に、リチウム電池の負極に用いる金属リチウムや炭素材料の表面には、電解液の分解等によって生じた酸化リチウムや水酸化リチウムが被膜として存在することが知られているが、本発明は、前記被膜として存在する量を遙かに超えた量の塩基性物質を含むことを特徴としている。具体的には、上記算定に基づき、電解液に用いられるリチウム塩のモル数に対して2倍以上のモル数の塩基性物質を含むことを特徴とする。また、含まれる前記塩基性物質の量は、上記算定より、電解液に用いられるリチウム塩のモル数に対して6倍を越える必要がない。逆に、過度の添加は電解液の粘度を上げ、電池放電性能を低下させる原因となる他、電池の重量エネルギー密度を低下させる原因となるため、6モル以下が好ましい。

【0013】前記塩基性物質を含ませる部位については限定されるものではなく、正極合剤中に含有させる方法、負極合剤中に含有させる方法、電解液中に含有させる方法等を用いることができる。

【0014】また、本発明は、金属樹脂複合フィルム等の柔軟性のあるフィルムを外装体に用いた電池に適用することで、最大の効果を発揮する。すなわち、頑強な金属容器を用いた従来のリチウムイオン電池では、上記遊離酸が生成した場合においても、内圧が上昇し、電池性能がやや変化するに留まり、大きな影響はない。しかしながら、金属樹脂複合フィルムを外装体に用いた電池において、上記遊離酸が生じた場合には、前記した甚大な悪影響を受ける虞れがあるので、本発明の適用は効果が大きい。即ち、電池の膨張を防ぐことができるので、電池が装着されている周辺機器が圧迫され、破損する虞れを回避できる。また、外装体の封口部の開口を導く虞れを回避できるので、電子回路を腐食させる有毒なガスや電解液が漏洩する虞れを回避できる。また、外装体に用いられている金属樹脂複合フィルム自体を破壊する虞れを回避できる。

【0015】

【本発明の実施の形態】本発明は、以下の記述により限定されるものではない。

【0016】帯状正極は、以下のように作製した。正極活物質として LiCoO_2 を、導電剤としてアセチレンブラックを、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、90:5:5の重量比率で混合後、溶剤としてN-メチルピロリドンを用いて上記材料の正極スラリーを作製した。得られたスラリーを20 μm のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥によりN-メチルピロリドンを除去した。この正極板をロールプレス機によりプレスし、帯状正極を得た。

【0017】帯状負極は、以下のように作製した。負極活物質として炭素粒子の表面を非晶質炭素で修飾したグラファイトを、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、95:5の重量比率で混合後、溶剤としてN-メチルピロリドンを用いて上記材料の負極スラリーを製作した。得られたスラリーを電解銅箔の両面に塗布し、乾燥によりN-メチルピロリドンを除去した。この負極板をロールプレス機によりプレスし、帯状負極を得た。

【0018】塩基性物質入り電解液A（本発明電池に使用）は、次のようにして得た。エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートを1:1:1の体積比で混合した溶媒に、リチウム塩として六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解させ、さらに塩基性物質として、酸化リチウムを前記溶媒1リットルに対して4モルの割合で添加し、撹拌した。電解液は白色の懸濁液となった。

【0019】塩基性物質入り電解液B（本発明電池に使用）は、次のようにして得た。エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びγ-ブチロラクトンを1:1:1の体積比で混合した溶媒に、リチウム塩として四フッ化ホウ酸リチウムを2モル/リットルの濃度で溶解させ、さらに塩基性物質として、酸化リチウムを前記溶

10

20

30

40

50

媒1リットルに対して4モルの割合で添加し、撹拌した。電解液は白色の懸濁液となった。

【0020】電解液a(比較電池に使用)は、次のようにして得た。エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートを1:1:1の体積比で混合した溶媒に、リチウム塩として六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解させた。

【0021】電解液b(比較電池に使用)は、次のようにして得た。エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びγ-ブチロラクトンを1:1:1の体積比で混合した溶媒に、リチウム塩として四フッ化ホウ酸リチウムを2モル/リットルの濃度で溶解させた。

【0022】前記正極及び負極に、それぞれ正極端子3及び負極端子2を付け、扁平渦状に捲回し、最外周が銅箔になるように捲回式極群4を作成した。端子部分には、熱融着性接着剤1を配した。捲回式極群4の外観図を図1に示す。前記捲回式極群4を図2に示す金属樹脂複合フィルムからなる筒状の外装体に挿入し、端子を有する辺を熱溶着した。減圧雰囲気下にて、2.7mLの電解液を、端子を有する辺に対向する開口部を有する辺から注液した。その後、減圧雰囲気のまま、前記開口部を有する辺を熱溶着により封口し、非水電解質電池を得た。非水電解質電池の平面図を図3に示す。

【0023】(本発明電池1)前記電解液として、塩基性物質入り電解液Aを使用した非水電解質電池を、本発明電池1とした。

【0024】(本発明電池2)前記電解液として、塩基性物質入り電解液Bを使用した非水電解質電池を、本発明電池2とした。

【0025】(比較電池1)前記電解液として、電解液aを使用した非水電解質電池を、比較電池1とした。

【0026】(比較電池2)前記電解液として、電解液bを使用した非水電解質電池を、比較電池2とした。

【0027】(短絡試験)本発明電池1~2及び比較電池1~2は、いずれも完成後16時間以上放置した後、1サイクルの初期充放電を行った。前記初期充放電の条件は、5時間率の電流値を用いた低電流充放電とし、上限電圧4.1V、下限電圧2.7Vとした。

【0028】次に、50サイクルの繰り返し充放電試験を行った。前記繰り返し充放電試験の条件は、2時間率

の電流値を用いた低電流充放電とし、上限電圧4.1V、下限電圧2.7Vとした。

【0029】次に、各電池の重量及び体積を測定した。体積の測定は次のようにして行った。内容積既知の容器に各電池をそれぞれ入れ、温度25℃において、流動パラフィンを用いた前記容器に満杯になるまで注入した。注入した流動パラフィンの体積を重量より求め、前記容器の体積から流動パラフィンの体積を減算し、体積を測定した。

【0030】次に、各電池の正極端子と負極端子の間には、100Ωの抵抗器を接続し、10時間放置後、前記抵抗を取り外した。次いで、リード線を用いて正極端子と負極端子を短絡させ、短絡状態のまま温度60℃、相対湿度95%の恒温恒湿槽の中に2週間放置した後、室温に戻した。

【0031】リード線を取り外し、再び、上記と同様の方法で体積を測定し、各電池の体積変化を調べた。その結果、本発明電池1及び本発明電池2では体積変化が認められなかった。一方、比較電池1及び比較電池2では、共に約10mLの膨張が確認された事に加え、正極端子3が封口部分を横断している部位において封口の破壊(開口)が観察された。

【0032】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、特に外装体にフィルムを用いた非水電解質二次電池において、過酷なアブユース試験においても電池の膨れを抑え、さらに、端子部の開口とラミネートの金属層の剥離を防ぎ、電池の耐久性と安全性が確保できるので、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】捲回式極群の外観図である

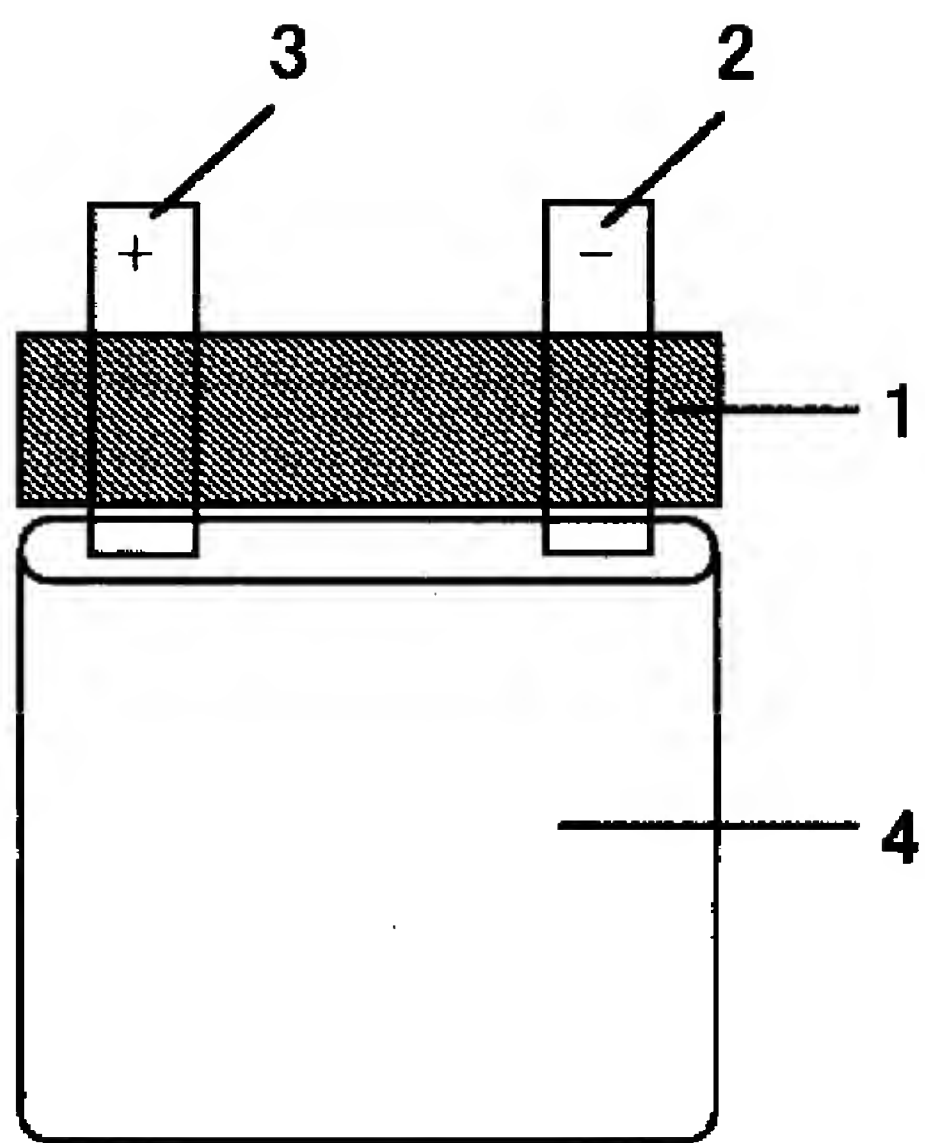
【図2】筒状金属樹脂複合フィルムの外観図である

【図3】本発明電池の外観図である

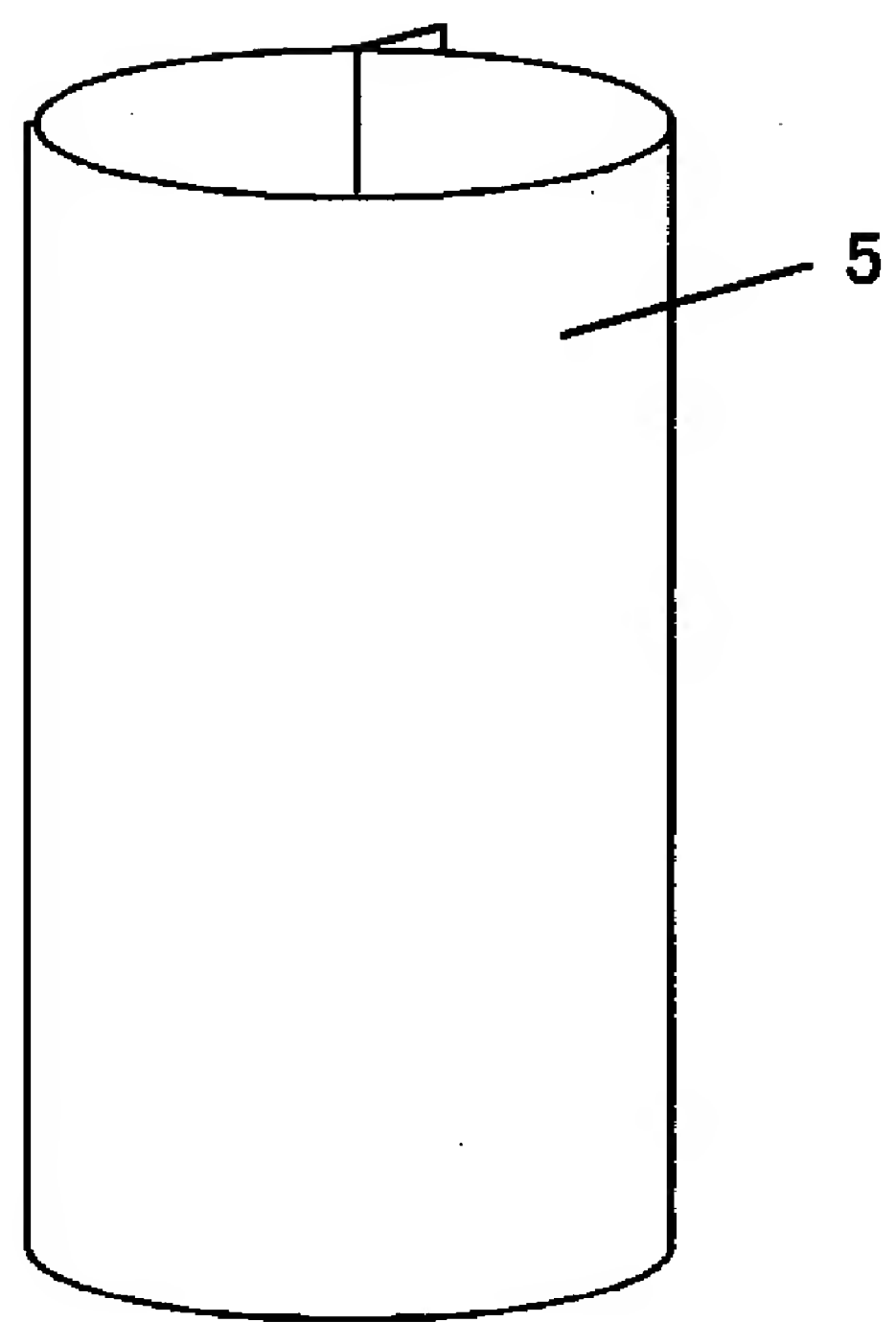
【符号の説明】

- 1 熱融着性接着剤
- 2 負極端子
- 3 正極端子
- 4 捲回式極板群
- 5 金属樹脂複合フィルム

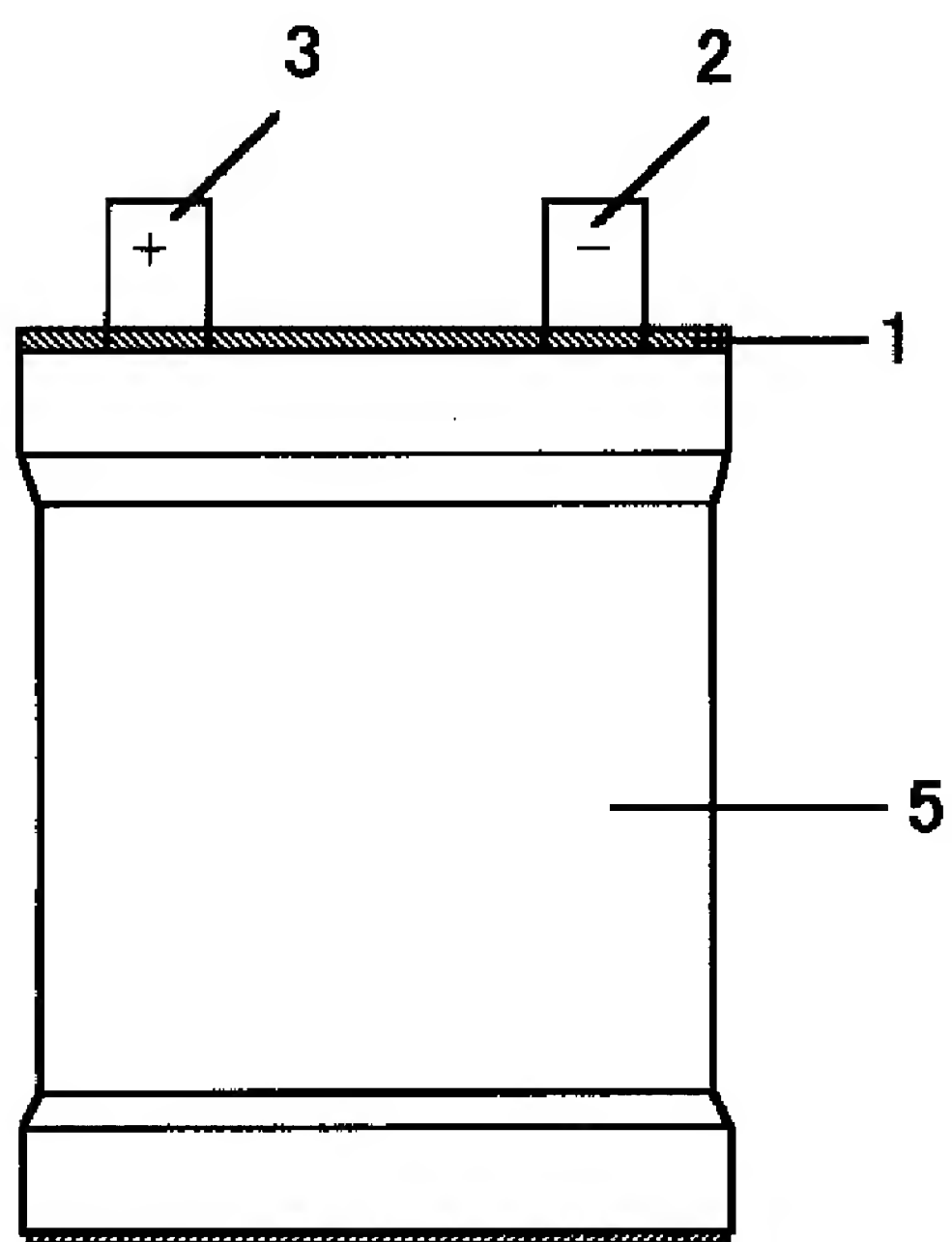
【図1】



【図2】



【図3】



PAT-NO: JP02001345118A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001345118 A
TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE
BATTERY
PUBN-DATE: December 14, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ARAI, MORIKATSU	N/A
INAMASU, TOKUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YUASA CORP	N/A

APPL-NO: JP2000161810
APPL-DATE: May 31, 2000

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery producing no performance deterioration or no bulge for a long time without damaging the advantages of high energy density and a low manufacturing cost of the battery using a metal-resin composite film in an armoring case.

SOLUTION: Lithium oxide and/or lithium

hydroxide of two times of more the number of moles of fluorine-containing lithium salt used in a nonaqueous electrolyte are/is added to the nonaqueous electrolyte.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO